

Fémkationok (Ca, Mg, K, Na) egymásmelletti meghatározásáról talajkivonatokban

KLIMES-SZMIK ANDOR

Agrokémiai Kutatóintézet, Talajfizikai és Kolloidikai Osztálya, Budapest

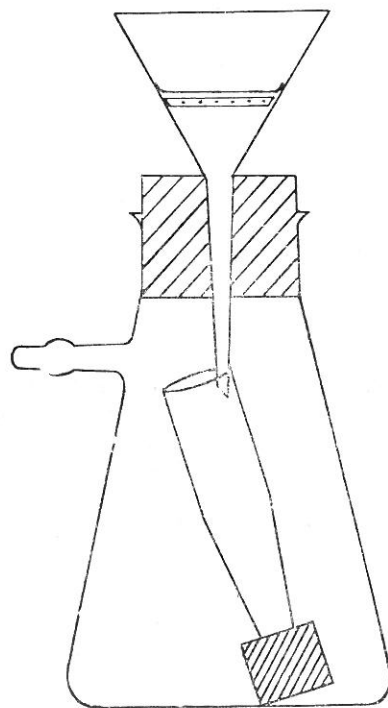
Megbízható kation-meghatározási eljárásoknak a talajok adszorpciós komplexusa vizsgálatánál van fontosságuk. Az S-érték leggyakrabban előforduló alkotórészei a kalcium, a magnézium, a kálium és a nátrium. Utóbbiak pontos és szabatos, de emellett lehetőleg gyors és csak egyszerű laboratóriumi felszerelést igénylő meghatározási eljárása minden talajvizsgáló laboratórium érdeklődésére számot tarthat.

A vonatkozó szakirodalomból igen sok eljárás ismeretes az említett kationok meghatározására, azonban ezek nem egyformán megbízhatóak és nem mindenkor felelnek meg egyik vagy másik okból a talajvizsgáló szakemberek által támasztott követelményeknek.

Nem érdektelen tehát összeválogatni, ellenőrizni és kipróbálni néhány mennyiségi meghatározási módot, azért, hogy azokat célszerűen egymáshoz illesztve a talajok kicserélhető kationjait a megfelelően előkészített talajkivonatokban meghatározhassuk.

Minél egyszerűbbnek kell lennie az alkalmazott analitikai eljárásnak azért, hogy vidéki viszonyok között is használható legyen. Fontos követelmény ezenkívül a gyorsaság és megfelelő pontosság is.

Ezeknek a követelményeknek a figyelembevételével válogattam össze a kalcium-, magnézium-, kálium- és nátrium-meghatározási eljárásokat. A csapadékok elválasztását egyszerű kis szűrőberendezéssel végeztem. Erre a célra egy kis, 4,5—5,0 cm átmérőjű üvegszűrő szolgált, amelyre kis *Witte*-porcelánlemez helyeztem. A kis tölcserő átfűrt gumidugóval 250 ml-es szívópalackra erősítettem. A porcelánlemezre annak átmérőjénél kb. 2 mm-rel nagyobb kvantitatív szűrőpapírt desztillált vízzel és vízszivattyúval a porcelánlemezre szívattam. Ez az egyszerű berendezés alkalmas csapadékok maradék-



1. ábra

Witte-lemezes kis tölcserő leszívó palackon csapadékok leszűrésére. A leszívópalackban az anyalúg ismételt felfogására centrifugacső szolgál.

nélküli elválasztására (1. sz. ábra). A szerves preparatív kémiában ez a kis berendezés közismert kismennyiségű csapadékok elválasztására, azonban tapasztalataim szerint az analitikában is jó eredménnyel alkalmazható. Ha a csapadékról az anyalúgot alaposan leszívjuk, úgy a csapadék kimosása igen sok esetben feleslegessé válik; erről sok ellenőrző kísérlettel győződtem meg. A csapadék leszűrése mindenkor gyorsan vihető keresztül és átvitele más edénybe is igen egyszerű: a csapadékot a kis szűrőpapírral együtt dobjuk bele a kívánt edénybe, legtöbbször Erlenmeyer-lombikba és a kis tölcseért a porcelánlemezrel utánamossuk. Legtöbb meghatározásnál a kis szűrőpapírlap nem zavar.

A talajok kicserélhető kationjainak meghatározása céljából a talajmintát különböző kutatók más és más összetételű és töménységű sóoldatokkal vonják ki. (Ammonklorid-oldattal: *Gedroiz, Kelley és Brown*, a Magyar Talajvizsgálati Módszerkönyv előírása (2), ammonacetát-oldattal: *Prijanyiznyikov, Schollenberger, Kelley* és mások, báriumklorid-oldattal: szovjet kutatók (1), *Mehlich* (6), stb.) Bármelyik eljárás szerint is dolgozva, a kicserélhető kationok meghatározását a talajkivonat megfelelő előkészítése után vagy vizes oldatban (az ammon-sók elűzése után), vagy báriumkloridos oldatban kell elvégezni. Az analizálandó folyadék mennyiségét mindenkor beállíthatjuk 250 ml-re. A kalcium-, magnézium-, kálium- és nátrium-meghatározásokat tehát olyan ismert összetételű vizes és báriumkloridos oldatokból végeztem el, amelyek térfogata 250 ml. volt.

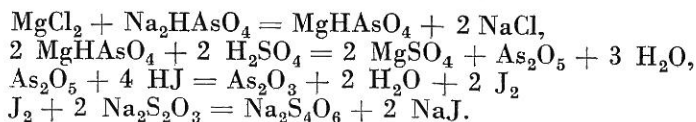
a) Meghatározások vizes oldatban

A vizsgálatokra használt alapoldatok 100 ml-e 0,0204 g Ca-ot, 0,0023 g Mg-ot tartalmazott kloridok alakjában.

A kalcium és magnézium egymásmelletti meghatározása:

A Talajvizsgálati Módszerkönyv (4)a kalciumot ammonoxaláttal, a magnéziumot pedig előbbivel együtt Na-arzenáttal választja le. A csapadékok leszűrése és feloldása után két egymást követő titrálással (K-permanganáttal és Na-tioszulfáttal KJ hozzáadása után) határozzuk meg kénsavas közegben a Ca és Mg mennyiséget. A Módszerkönyv azonban nem rögzíti le pontosan a Mg meghatározásának körülményeit. Vizsgálataim szerint ez az oka annak, hogy a Módszerkönyv szerint eljárva, igen sokszor pontatlan (és párhuzamos meghatározások esetén egymással nem egyező) Mg-eredményeket kapunk.

A Mg-nak arzenát alakjában történő meghatározása a következő reakció egyenletekben kifejezett folyamaton alapszik



Amint látható az egyenletekből, egy molekula tioszulfát egy fél Mg-nak felel meg; 1 ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — oldat tehát = 0,0012 g Mg-mal. *Gaudenzi* (3) megállapítja, hogy a Mg lecsapása ammóniával lúgosított közegben kvantitatív jellegű. A mennyiségi meghatározásnál a következőket kell lerögzíteni:

1. az oldat savassága;
2. a hozzáadott KJ mennyisége;
3. a két titrálás (t. i. Ca és Mg) egymásutánja.

Fox (3) viszont, aki ugyancsak sokat foglalkozott a Ca és Mg egymásmelletti térfogatos meghatározásának kérdésével, a következőkre hívja fel a figyelmet:

1. A folyamat lassúsága, amellyel az 5 vegyértékű As jódot tesz szabaddá savas közegben; ugyanis az

$\text{As}_2\text{O}_5 + 4 \text{HJ} \longrightarrow \text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{J}_2$ reakció balról-jobbra lassan megy végbe;

2. jódvesztés a titrálás előtt, ha tömény oldatokkal dolgozunk;

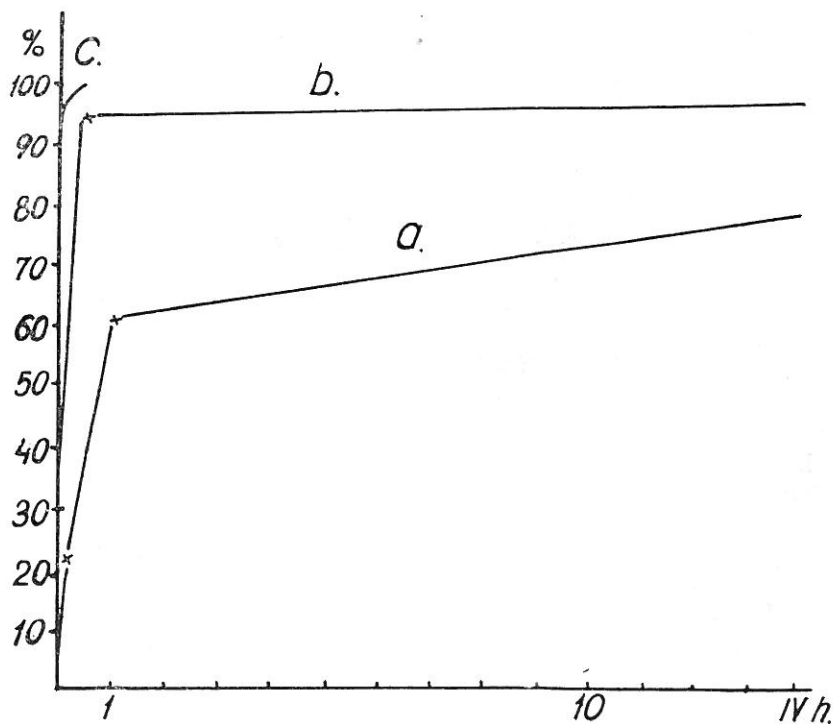
3. a világosság hatása, amelynek következtében jód szabadul fel a HJ-ból;

4. a titrálás végpontjának megállapítása.

A hőmérséklet emelése gyorsítaná az egyenlet szerinti folyamatot, de az a veszély fenyeget, hogy kicsapódik az As mint As_2S_3 , ezért ez nem tanácsos. Inkább alkalmazni kell a tömeghatás törvényét és a reakció termékét kell eltávolítani a közegből; főként a jódot távolítjuk el tioszulfátnak azonnali hozzáadásával. Ilyen módon a tömény oldatokban bekövetkező jódvesztés is el lehet kerülni. A titrálást tehát kétszerre végezzük el: első alkalommal megkötjük a jód nagyobb részét és bizonyos idő múlva a titrálást folytatjuk és befejezzük.

A közeg savasságának befolyása a mérés eredményére a következőkben nyilvánul: amennyiben nincsen elegendő sav jelen, a reakció igen lassan megy végbe, túlsok sav jelenléte esetén viszont elbomolhat a Na-tioszulfát (opaleszcencia!)

Az arzenátos Mg-meghatározás megfelelő körülményeinek megállapítására a következő méréseket végeztem ismert töménységű Na-arzenát oldatokkal:



2. ábra

A jódkiválás időbeli lefolyása az a), b) és c) összetételű oldatokból

A kísérleti közegek összetétele:

	a	b	c
n/10 Na_2HAsO_4 -oldat	10 ml	10 ml	10 ml
Desztillált víz	80 «	75 «	70 «
Tömény kénsav	5 «	10 «	15 «
Össztérfogat	95 ml	95 ml	95 ml

mindegyik 3-szoros ismételtsben! A hozzáadott KJ mennyisége 1 g. Az első titrást a KJ hozzáadása után 5 perc múlva végeztem; a második titrálás a)-kísérletnél ezután 1 órával, b)-kísérletnél 45 perccel, c)-kísérletnél pedig 30 perccel történt. Az első titrást követő 14 óra elteltével még egy titrást végeztem, azoknál a próbáknál, ahol még a jódkiválást tapasztaltam.

A jódkiválás időbeli lefolyását az alkalmazott kénsav mennyiségétől függően a 2. sz. ábrán feltüntetett grafikonokkal szemléltetem.

A kísérletek eredményei azt mutatják, hogy a c)-kísérlet szerint *Gauziden* és *Fox* vizsgálataival egybehangzóan, fél óra alatt kvantitatív eredmény érhető el.

A talajvizsgálati módszerkönyv szerinti egymásmelletti Ca- és Mg-meghatározást a következőképpen tartom kivitelezendőnek.

Egy 250—300 ml-es hengerpohárba pipettázunk 100 ml vizsgálandó oldatot és forrásig melegítjük. Hozzáadunk 2 ml. 10%-os NH_4OH -oldatot és lassan belesurgatunk 20 ml. telített ammonoxalát-oldatot. Miután a folyadék kihűlt, hozzátesszünk 25 ml 10%-os NH_4OH -oldatot és 20 ml 5%-os Na_2HAsO_4 -oldatot. A reakcióelegyet egy éjszakán át állni hagyjuk. Másnap a csapadékot leszűrjük: miután azt kvantitatíve a *Witte*-lemezen levő kis szűrőpapírra vittük saját anyalúgijával, alaposan leszívátjuk és kimosó folyadékot nem alkalmazunk.

A Ca-oxalátból és Mg-arzenátból álló csapadékot ezután a kis szűrőpapírral egy 250—300 ml-es *Erlenmeyer*-lombikba visszük. A kis üvegtölcsért a benne levő porc. lemezzel együtt 50 ml 10%-os kénsavval bemossuk. A csapadék teljes feloldása után a kis kerek szűrőpapírlapot üvegbottal óvatosan kiemeljük és kevés (kb. 5 ml) vízzel leöblítjük. Ha nagyobb csapadékmennyiséggel van dolgunk, úgy azt 10%-os NH_4OH -oldattal (50 ml) kimossuk mielőtt az *Erlenmeyer*-lombikba visszük át.

A kénsavas oldatot ezután 70—80 C°-ra felmelegítjük és n/10 kál. permanganát oldattal kezdődő rózsaszínig megtitraljuk. 1 ml/10 kál. permanganát-oldat = 0,002004 g Ca.

A lehűlt oldathoz ezután annyi tömény kénsavat teszünk, hogy az 90—95 ml-nyi össztérfogatban 15 ml tömény kénsavnak megfelelő mennyiségű kénsavat tartalmazzon. Ezután újból lehűtjük az oldatot és 1 g KJ hozzáadása után 5 perc múlva megtitraljuk n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldattal. Fél óra elteltével (ezalatt a folyadék sötét helyen áll!) kevés kéményítő oldat hozzáadása után a titrást befejezzük. Az első és második titrálásnál fogyott mérőoldat mennyiségeket összegezzük és az eredményből 0,20 ml-t levonunk (jódkiválás vakpróbában a ma beszerezhető tisztaságú KJ-ből az alkalmazott töménységű kénsavoldatban). 1 ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,0014 g Mg. (A szabályos átszámítási faktor 0,001216 g lenne, azonban *Gaudenzi* ajánlatára és általam is ellenőrizve előbbi jobb eredményt ad, tekintettel arra, hogy a Mg-arzenát nem teljesen oldhatatlan a kísérleti körülmények között.)

Az eljárás kipróbálására szolgáló mérések eredményei a következők:

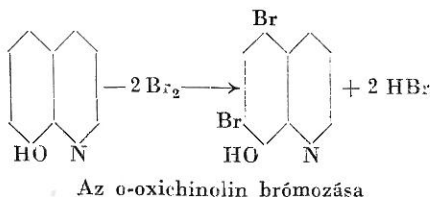
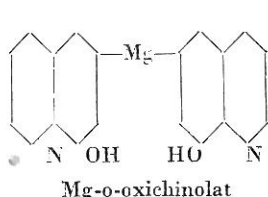
1. táblázat

Bemért		Visszakapott	
Ca	Mg	Ca	Mg
0,0204	0,0023	0,0203	0,0021
		0,0203	0,0021
		0,0204	0,0023

Ugyancsak jó eredményeket ad a Mg meghatározása o-oxichinolinát alakjában. A Ca leválasztása után ammónia-lúgos közegben a Mg o-oxichinolinát alakjában kvantitatíve leválasztható (2). A Mg két molekula o-oxichinolinnal alkot vegyületet:

$(C_9H_6ON)_2Mg$, amelynek molekulasúlya 312 612.

Egyesek a csapadékot ammóniás vízzel való kimosás után súlyállandóságig szárítják, a Mg-ot tehát gravimetriásan határozzák meg. Tapasztalataim szerint ez az eljárás a ténylegesnél valamivel magasabb eredményeket ad, különösen kis Mg-mennyiségek esetében. *Kolthoff* és munkatársai a bromatometriás térfogatos meghatározást ajánlják erősen sósavas közegben.



A meghatározás alapelve a következő: sósavas közegben, KBr jelenlétében, $KBrO_3$ hozzáadására bróm szabadul fel a következő egyenlet szerint $KBrO_3 + 6 HBr + HCl = 3 Br_2 + 3 H_2O$. Az elemi bróm hatására az o-oxichinolin dibrom-terméke jön létre. $BKRO_3$ -oldattal tehát a Mg-o-oxichinolinát mennyiségileg mérhető. 1 mmol Mg = 80 ml n/10 $KBrO_3$ -oldat.

A reakció végpontjának szabatos megállapítása nehézségekbe ütközik és ezért inkább úgy járunk el, hogy a $KBrO_3$ -mérőoldatot feleslegesen alkalmazzuk, majd 1 g KJ feloldása után a reakcióközegben, a kiválatott jódon keresztül a mérőoldat feleslegét Na-tioszulfáttal visszamérjük. Ennek a mérési elvnek a felhasználásával a Ca és Mg egymásmelletti meghatározása a következőképpen történik:

100 ml vizsgálandó oldatot egy 250–300 ml-es hengerpohárba pipettázunk. Feloldunk a folyadékban 7,5–10 g NH_4Cl -ot, majd az előzőekben leírt módon leválasztjuk és meghatározzuk a Ca-ot. A szüredéket, mely a legtöbb esetben elegendő NH_4OH -t tartalmaz, forrásig melegítjük és belecsepegtetünk 2 ml 5%-os alkoholos o-oxichinolin-oldatot. Kb. 5 perc elteltével az oldat megzavarosodik; a Mg-oxichinolat kezd kiválni. Egy óra elteltével a közben kihűlt oldatot újból felmelegítjük és a csapadékot leszűrjük (a folyadéknak az egész folyamat alatt gyengén ammónia-lúgosnak kell lennie), ezután kimossuk kb. 2%-os forró ammónia-oldattal (50 ml). A tölséért a csapadékkal ezután egy 100–150 ml-es *Erlenmeyer*-lombikra helyezük és belőle a csapadékot 25 ml forró 15%-os sósavval kioldjuk; miután ez lecsepegett, az üvegtölcsért a porc. lemezkével és rajta a szűrőpapírral.

25 ml forróvízzel bemossuk. Az oldatot ezután lehűlni hagyjuk, majd 0,5 g porított KBr-ot szórunk bele. Miután utóbbi feloldódott, hozzácseppentünk 2 csepp 0,2%-os metilvörös indikátort és n/10 KBrO₃-oldatot csurgatunk az elegybe. A tömény sósavas közeget az indikátor vörösre festi, amikor a KBrO₃-oldat hatására felszabadult elemi Br a jelenlevő o-oxychinolint megbrómozta, az első felesleges csepp mérőoldat hatására felszabaduló bróm, az indikátor-festéket elroncsolja. Az oldat színe lassan sárgára halványodik, majd további hozzáadásra élénk, kanárisárga színt ölt; ekkor a KBrO₃ már feleslegben van és a fogyott ml-ek számát feljegyezzük. Most 1 g KJ-ot oldunk fel a folyadékban és a kivállott jódot keményítő-indikátor hozzáadása után Na₂S₂O₃-oldattal (n/10) — és ezáltal a n/10 KBrO₃-oldat feleslegét-visszamérjük. A fogyott ml-ek számát levonjuk az eredetileg hozzáadott n/10 KBrO₃-oldat mennyiségéből.

Az eredmény kiszámítása: $Mg = (a - b) \cdot 0,0003062 \text{ g.}$

$a = \text{fogyott n/10 KBrO}_3\text{-old. ml, } b = \text{fogyott n/10 Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ old. ml.}$

Az ismertetett eljárással a következő eredményeket nyertem:

2. táblázat

Bemért		Visszakapott	
Ca	Mg	Ca	Mg
0,0204	0,0023	0,0203	0,0023
		0,0203	0,0023
		0,0204	0,0023

A kálium meghatározása:

A kálium és nátrium meghatározási eljárások tanulmányozására olyan alapoldatot (250 ml-t) készítettem, amelynek 10 ml-ében 0,00312 g kálium és 0,00736 g nátrium volt.

Ha eltekintünk a káliumnak lángfotometriás meghatározási lehetőségétől, akkor a vonatkozó szakirodalom (7) áttekintése után azt találjuk, hogy céljainknak a kál. nátr. kobaltinitrit csapadék alakjában leválasztás (5) felel meg a legjobban.

Gyengén ecetsavas közegben a kálium nátriumkobaltinitrit-reagens hozzáadására $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$ összetételű, apró élénksárga színű kristályos csapadék alakjában válik le. A csapadék kiválása alacsonyabb hőmérsékleten (10 °C) kvantitatívabb.

A csapadék mennyisége savas közegben oxidimetriásan mérhető a nitrit komponensen keresztül kál. permanganáttal vagy ceriszulfáttal.

Mindkét mérőoldattal kipróbáltam az eljárást; mégpedig a permanganátos titrálásnál nagyjából a német előíráshoz tartottam magamat (Methoden für die Untersuchung des Bodens I—II), a cerimetriás meghatározást pedig a *Stefanovits* és *Sarkadi* kartásaktól kapott leírás szerint végeztem el.

a) Eljárás kál. permanganátos titrálással:

Egy 100 ml-es hengerpohárba pipetázunk 50 ml vizsgálandó oldatot és vízfürdön kb. 1 ml-re pároljuk be. A maradékhoz cseppentünk egy csepp 10%-os ecetsavat, hozzáadunk 5 ml telített NaCl-oldatot és 5 ml nátr. kobaltinitrit reagenst (a reagens elkészítését l. a dolgozat végén). Az elegyet ezután 6 óra időtartamra jégszekrénybe helyezzük. Ezután a csapadékot kvantitatíve a kis

szűrőberendezésre visszük, jól leszívjuk és 10 ml hűtött 0,02 n HNO_3 -oldattal átmoszuk. A csapadékot ekkor a kis szűrőpapírral együtt átvisszük egy 250–300 ml-es Erlenmeyer-lombikba és a tölesért Witte-lemezzel 70 ml 10%-os kénsav-oldattal bemossuk. Az Erlenmeyer-lombikba a csapadék bevitele előtt 30 ml n/50 kál. permanganát-oldatot pipettázunk be. Az elegyet ekkor forrásig melegítjük, a kis szűrőpapír korongot óvatosan eltávolítjuk (leöblítve kb. 5 ml vízzel!), hozzácsurgatunk bürettából annyi n/50 kénsavas Na-oxalát oldatot, amennyi szükséges ahhoz, hogy az oldat elszíntelenedjen és n/10 kál. permanganát-oldattal a folyadékot kezdődő rózsaszínig megcitráljuk. A mérőoldatokból fogyott mennyiségeket feljegyezzük.

b) *Eljárás ceriszulfátos titrálással :*

Bepipettázunk egy 100 ml-es hengerpohárba 50 ml vizsgálandó oldatot és ugyanúgy járunk el mint a/-nál. A csapadék leválasztása is azonos módon történik. A csapadék feloldására alkalmazott kénsav töménysége és mennyisége is azonos, csupán itt az Erlenmeyer-lombikba K-permanganát-oldat helyett 30 ml n/50 ceriszulfát-oldatot pipettázunk be. Az oldatot forrásig melegítjük, majd lehűtjük és az oldott oxigén kiűzésére 1,5 g durván porított KHCO_3 -mal kipezgetjük (felmelegítés előtt még 5 ml conc. kénsavat öntünk az oldathoz). 1 csepp ferroin-indikátor jelenlétében n/50 FeSO_4 -oldattal megcitráljuk (épen maradandó rózsaszínig).

A fogyott n/50 ceriszulfát-oldat ml-ekből levonjuk mint vakértéket az üresen (K-nélkül) fogyott ceriszulfát-oldat ml-einek számát.

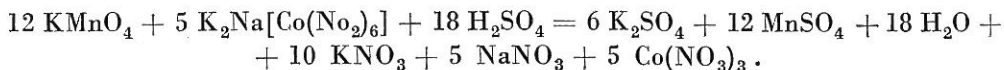
A titrálási eredmények kiszámítása :

Több kutató rájött arra, hogy a kálium lecsapásakor nátrium. kobaltinitrit-reagenssel nem keletkeznek egységes összetételű csapadékok : a csapadék Na-tartalma mindig magasabb annál ami a bevezetésben megadott képletnek megfelelne. Növekvő kálium mennyiségek esetén az oldat azonos Na-tartalma mellett, növekedni látszik a csapadék komplex-só Na-tartalma. Ha a kicsapást NaCl-dal telített közegben végezzük, akkor Jander és Faber (5) vizsgálatai szerint a $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{Na}_3\text{CO}(\text{NO}_2)_6$ egységes összetételű csapadékot nyerünk.

A NaCl-dal telített közegben történő kicsapás saját vizsgálataim szerint is jótékony hatással van a csapadék egységes összetételére, azonban tapasztalataim szerint nem az utóbb feltüntetett képletnek, hanem inkább a bevezetésben említett $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ képletnek felel meg. A két komplex vegyület kálium-tartalma meglehetősen eltérő egymástól. Utóbbi esetben egy g csapadék 0,17216 g káliumot, előbbiben pedig csak 0,1166 g káliumot tartalmaz.

Behrens a német leírásban úgy igyekszik segíteni a dolgon, hogy a permanganátos titrálásnál a vakpróbák eredményeivel megfelelő módon korrigált permanganát fogyasztást különböző faktorokkal szorozza. A faktorokat táblázatba foglalja és az 1–50 ml n/50 kál. permanganát fogyasztás esetén 0,1529 g és 0,1700 között változik.

Mint már említettem, a kálium mennyiségi meghatározása oxidimetriásan a nitrit-komponensen keresztül történik. Az alapul szolgáló reakcióegyenlet a következő :



Oxidimetriás alapon tehát a kálium egyenértéksúlya $K/6$, vagyis 6,516. Egy ml $n/50$ kál. permanganát oldatnak tehát 0,00013032 g kálium felel meg. ($= 0,13032$ mg K). A Földtani Intézetben használt előírás 1 ml $n/50$ oldatot viszont 0,1245 mg K-mal vesz egyenlőnek. Szerintem az oxidimetriás kálium-meghatározásánál két probléma merül fel: az első a csapadék egységes összetételének a kérdése, a második pedig az esetleges nitrit-vesztés a csapadék feloldásakor. A jelenlevő kálium mennyiségével többé-kevésbé arányosan változó két hibaforrást szabatosan számításba venni nem lehet. A legcélszerűbb mindig azonos módon készített nátrium kobaltinitrit-reagenst készíteni és azonos vegyszerek alkalmazásával ismert mennyiségű emelkedő adagokban bemért káliumokkal kalibrációs görbét szerkeszteni. Igen kis kálium mennyiségek esetén (és ilyenekkel van dolgunk a talaj adszorpciós komplexusának vizsgálatakor legtöbbször) a kálium meghatározásával azonos körülmények között végrehajtott vak kísérlet eredményével korrigált kál. permanganát oldatot fogyasztást ha megszorozzuk 0,13032-vel, akkor kielégítő pontossággal nyerjük a vizsgálandó oldatban jelen volt kálium mennyiségét mg-okban.

Az ismertetett eljárásokkal a következő eredményeket nyertem:

3. táblázat

a) eljárásnál		b) eljárásnál	
bemért	visszakapott	bemért	visszakapott
kálium g		kálium g	
0,00156	0,0016	0,00078	0,00087
0,00156	0,0014	0,00156	0,00150
0,00234	0,0026	0,00234	0,00250

A nátr. kobaltinitrit-reagens és a mérőoldatok elkészítése

A nátr. kobaltinitrit-reagens: 5 g kobaltinitrátot, meg 10 g nátr. nitritet feloldunk külön 25—25 ml vízben; a két oldatot összeöntjük és 2 g tömény ecetsavat öntünk hozzá. 24 órai állás után az oldatot gondosan megszűrjük. Sötét helyen, barna üvegben az oldat egy hétig eláll.

$n/50$ kál. permanganát-oldat: $n/10$ kál permanganát-oldatot 5-szörösére hígítunk fel kiforralt és lehűtött deszt. vízzel.

$n/50$ kénsavas nátr. oxalát-oldat: analitikai mérlegen lemérünk 1,3396 g vegytiszta nátr. oxalátot, bemossuk deszt. vízzel 1 literes mérőlombikba és még kb. 500 ml deszt. vizet öntünk utána, bemérünk a lombikba ezután 10 ml conc.-kénsavat és lombikot deszt. vízzel lehűlés után feltöltjük a jelig.

Ceriszulfát mérőoldat: 2 literes mérőlombikba 400 ml vizet és 60 ml (1,84 f. s.) conc.-kénsavat teszünk, majd 13,292 g $Ce(SO_4)_2$ -ot, vagy 16,172 g $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ -t adunk hozzá, rázogatással feloldjuk és deszt. vízzel feltöltjük a jelig.

Forroszulfát-oldat: 1 literes mérőlombikba kb. 900 ml deszt. vizet és 20 ml conc.-kénsavat teszünk, majd adagolva 1,83 g $KHCO_3$ -tal kipezsgtetjük. Bemérünk 5,56 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ -t és oldás után jelig feltöltjük a lombikot.

Faktorbeállítások: a ceriszulfát-oldat faktorát az ismert faktorú kálium permanganát-oldattal beállított ferroszulfát-oldattal állítjuk be. Ismert faktorú ferroszulfáttal viszont beállíthatjuk a kálium-permanganát-oldat faktorát, utóbbival pedig az oxálsavét. A faktorbeállításokat mindig olyan térfogatú és annyi kén-savat tartalmazó közegben végezzük, mint amilyen összetételű oldatokban végezzük a kálium-meghatározást.

A nátrium meghatározása:

A meghatározás alapjául a nátrium lecsapása szolgál magnézium-uranil-acetát-reagenssel (*Weiland*) nátrium-magnézium-uranilacetát alakjában. *Vogel* (7) szerint 105°C-on történő szárítás után a csapadék összetétele $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6,5 \text{ H}_2\text{O}$, amelynek molekulasúlya 1506,028; egy g csapadék tehát 0,01527 g Na-ot tartalmaz. Gravimetriás meghatározásnál előnyös, hogy a csapadék Na-tartalma alacsony, mert kisebb mérési hiba az eredményben csak kis eltérést okoz. Nagyobb mennyiségű kálium és ammónia nem lehet jelen a közegben, mert az nehezen oldható K-, ill. NH_4 -Mg-uranilacetát kiválásához vezethet. Még két körülmény van, amire figyelemmel kell lenni: a Na leválasztásakor minden várható mg Na-ra 10 ml reagensnek kell esnie, és a csapadék kimosására használt tömény alkoholt megelőzőleg Na-Mg-uranilacetát csapadékkal kell telíteni. Ezen állítások helyességét saját kísérleteim eredményei is igazolják, amelyeket a következő táblázatban foglaltam össze:

4. táblázat

Bemért	Visszakapott	
Nátrium	Mosóalkohol	
g	10 ml	5 ml
0,0023	0,0020	0,0021
0,0046	0,0026	0,0029
0,0069	0,0029	0,0030

Az alkalmazott *Weiland*-reagens mennyisége minden esetben 10 ml volt.

A talajkivonat előkészítésekor ügyelnünk kell arra, hogy az analízishez használt oldat csak igen kevés savat tartalmazzon, mert különben a nátrium meghatározást megelőző Ca és Mg leválasztáskor sok ammonklorid marad vissza az oldatban, ami a meghatározás pontosságát zavarhatja. A mi körülményeink között a kálium nem zavarja a mérés pontosságát. Ezekre még vissza fogok térni.

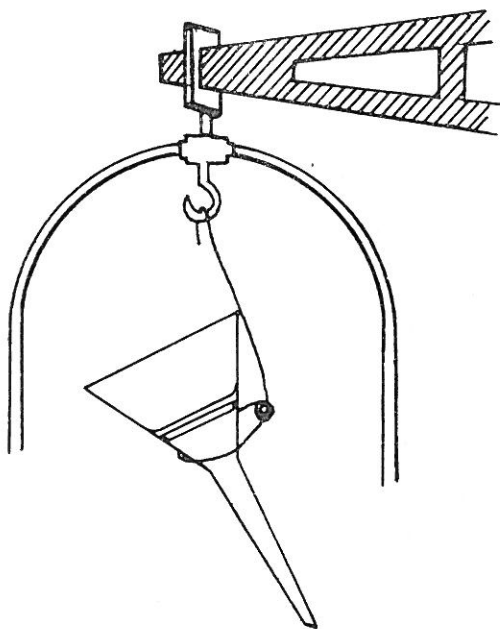
Az általam használt eljárás a Na gravimetriás meghatározására a következő:

Bepipettázunk egy 100 ml-es hengerpohárba 50 ml vizsg. oldatot és bepároljuk kb. 1 ml-re. Hozzácseppentünk egy csepp 10 %-os ecetsavat és annyiszor 10 ml *Weiland*-reagenst adagolunk hozzá, hogy minden várható 1 mg Na-ra 10 ml jusson belőle. Az oldatot másnap reggelig sötét helyen állni hagyjuk, mialatt a csapadék kiválása megtörténik.

Másnap a csapadékot az anyalúg többszöri felöntésével kvantitatíve előre 105°C-on kiszáritott és utána lemért kis üvegtölcsér + *Witte*-lemez + szűrőpapír korongból álló berendezésre visszük, alaposan leszívjuk és a csapadék mennyiségétől függően 5–10 ml csapadékkal telített alkohollal kimossuk, majd újból alaposan leszívjuk. Ezután szárítószekrénybe tesszük és 105°C-on súlyállandóságig szárítjuk, mérjük. A csapadék súlya $\times 0,01527 = \text{g Na}$.

Az általam használt kis szűrőberendezés gravimetriás célokra is jól használható. Leméréskor a kis tölsért drótkarika segítségével akaszthatjuk a mérleg karjára. A K és Na meghatározásakor használt berendezést a 3. sz. ábra szemlélteti.

Hogy minden Na-vesztéseget elkerüljünk, a Weiland-reagenst is telítjük Na-Mg-uranilacetát csapadékkal és közvetlenül használat előtt szűrjük le a szükséges mennyiséget.



3. ábra

A csapadék lemérése.

hűtve, 356 ml jégcetet adunk hozzá. Mikor már a Mg teljesen feloldódott az oldatot ráncos szűrőn keresztül az uranilacetát oldathoz szűrjük, majd alaposan összekeverve, lehetőleg állandó hőmérsékletű helyen, napfénytől védve, állni hagyjuk. Használat előtt közvetlenül redős szűrőn keresztül szűrjük a szükséges mennyiséget.

Én az utóbbi előírat szerint készült reagenssel dolgoztam. Azt tapasztaltam, hogy fénytől védett helyen a reagens egy hónapig állt el. Mind a K-Na-Co-nitrit mind a Na-Mg-uranilacetát csapadék felhasználhatók kolorimetriás meghatározásokra is. Mehlich előbbiből Nitroso-R-sóval (kobalt-reagens) képez színes vegyületet, utóbbinak pedig szulfoszalicilsavval alkotott színes komplexét használja fel kolorimetriás mérés céljaira. Saját vizsgálatom is azt mutatják, hogy említett koloriméteres eljárások Pulfrich-fotométerrel jó eredményeket adnak. Ezek a kolorimetriás eljárások azonban egy további analitikai lépést jelentenek a K-Na-Co-nitrit, ill. a Na-Mg-uranilacetát csapadék leválasztása után és így csak hosszabítják a meghatározás menetét. Miután a K mennyiségét itt nem a nitrit-komponensen keresztül, hanem a Co útján mérjük, elkerülhető a csapadék oldásakor bekövetkező kis nitrit-vesztésből származó pontatlanság.

Az ismertetett eljárással a következő eredményeket nyertem:

5. táblázat	
Bemért	Visszakapott
nátrium g	
0,00368	0,00376
	0,00368
	0,00399

A magnéziumuranilacetát (Weiland)-reagens elkészítése:

A német Módszerkönyv előírata: I. sz. oldat: Uranilacetát 100 g, jégcet 60 g, deszt. víz 1000 g; II. sz. oldat: Mg-forgács 60 g, jégcet 356 g, deszt. víz 1000 g. — Használatkor a két oldatból azonos térfogatú mennyiségeket keverünk össze.

A Földtani Intézet előírata a következő: 100 g uranilacetátot (2 mol. krist. vizű só) 100 ml víz és 60 ml jégcet keverékében enyhe melegítéssel feloldunk. Másrészt 60 g Mg-forgácsot 1 lit. vízzel felöntünk és apró részletekben, vízzel

b) Meghatározások BaCl_2 -os közegben

Ezeknek a vizsgálatoknak a céljaira olyan $n/10$ BaCl_2 -oldatot használtam, amelynek minden 100 ml-e 0,0204 g Ca-ot és 0,0023 g Mg-ot, ill. 0,00312 g K-ot és 0,00736 g Na-ot tartalmazott kloridok alakjában.

A kalcium és magnézium meghatározása :

A kalcium meghatározásának elve *Mehlich* (6) szerint a következő : A vizsgálandó oldathól a Ba-ot egyenértékű kénsavval leválasztjuk, rögtön ezután leválasztjuk a Ca-ot is oxalát alakjában. Utóbbi leválasztásához használt ammon-oxalát oldat ammonacetátot is tartalmaz, amely hivatva van a Ba lecsapásakor elsavanyodott oldat pufferolására. Erre szükség van, mert a Ca-oxalát ásványi savakban oldódik, gyengén ecetsavas közegben ellenben kvantitatíve kiválik. A Mg nem válik ki a BaSO_4 -ból és Ca-oxalátból álló csapadékkal ; a kicsapó kém-szerek hozzáadására keletkezett kevés ammonklorid elegendő az oldatban tartásához.

100 ml vizsg. oldatot 250—300 ml-es hengerpohárba pipettázunk és forrásig melegítjük. Ekkor hozzácsurgatunk 10 ml n-kénsavat és 20 ml oxalát-acetát keverék-oldatot (25 g ammon-oxalát és 50 g ammonacetát deszt. vízzel 1000 ml-re oldva.)

Egy éjtszakán át az elegyet állni hagyjuk. Másnap a csapadékot a kis lapos porcellán szűrőn leszűrjük, jól leszívátjuk és 25—50 ml híg (kb. 5%-os) ammonia-oldattal kimossuk. A Ca-meghatározás további menete a vizes oldatnál leírt eljárással egyezik meg. Hat párhuzamos mérésem átlagosan azt eredményezte, hogy a bemért Ca-nak 95%-át nyertem vissza. *Mehlich* 90%-os eredményei az enyéiménél kedvezőtlenebbek. *Mehlich* a Ca-veszteségek kompenzálására kalibrációs görbe meghatározását vezeti be és a $n/10$ kál. permanganát mérőoldat Ca-értékét eszerint állapítja meg.

Én is végeztem ilyen méréseket és az eredmények a következők : 100—100 ml $n/10$ BaCl_2 -oldataim ismert növekvő Ca-mennyiségeket tartalmaztak és a fent leírt módon elvégeztem mindegyikből a Ca-meghatározást. Két-két párhuzamos mérés eredményeinek középértékei a következők :

6. táblázat	
Bemért	Visszakapott
kalcium g	
0,005	0,0049
0,010	0,0095
0,015	0,0140
0,020	0,0190
0,030	0,0290
0,040	0,0390

A kísérletet elvégeztem úgy is, hogy a Ba-ot leválasztottam először, majd külön választottam le a Ca-ot. A kapott eredmények azonban szeszélyesen ingadozóak voltak. A táblázatos összesített mérési eredményekből kitűnik, hogy a Ca-veszteségek %-os aránya növekvő Ca-mennyiségekkel csökken. A Ca-meghatározáshoz tehát nem okvetlenül szükséges kalibrációs görbét készíteni.

A Ba és Ca együttes leválasztása után a szüredékben a Mg-ot o-oxichinolinos eljárással határozzuk meg.

Mg-veszteséget mint az alábbi mérések eredményei mutatják, nem tapasztaltam.

7. táblázat

Bemért	Visszakapott
magnézium g	
0,0023	0,0024 0,0026 0,0023

A kálium meghatározása :

A vizsgálandó oldatból 100 ml-es hengerpohárba pipettázunk 60 ml-t, forrásig melegítjük, hozzáadunk 2 ml 25%-os Na_2CO_3 -oldatot. A csapadék kiválása után leszűrjük ; a szűrlet első, mintegy 5 ml-nyi részletét eldobjuk, majd 50 ml-nyit felfogunk belőle 50 ml-es mérőlombikban. A mérőlombik tartalmát átviesszük kvantitativ egy 100 ml-es hengerpohárba és a továbbiakban úgy járunk el mint fentebb leírtam.

Itt ajánlatos kalibrációs görbe készítése emelkedő K-mennyiségekkel a vizsgálandó oldattal azonos körülmények között.

A nátrium meghatározása :

A vizsgálandó oldatból 100 ml-es hengerpohárba pipettázunk 60 ml-t, forrásig melegítjük, hozzáadunk 2 ml 25%-os $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -oldatot. A csapadéktól az oldatot szűrővel elválasztjuk. A szüredék megfelelő részét (amennyi előreláthatólag 1—2 mg Na-ot tartalmaz) deszt. vízzel 100 ml-es hengerpohárban 50 ml-re hígítjuk és a továbbiakban úgy járunk el mint fentebb leírtam. Itt is ajánlatos kalibrációs görbe készítése emelkedő Na-mennyiségekkel a vizsgálandó oldatával azonos körülmények között.

Miután egyrészt a Ca és Mg, másrészt a K és Na egymásmelletti meghatározásának körülményeit úgy vizes, mint BaCl_2 -os oldatban tisztáztam, készítettem olyan vizes és BaCl_2 -os oldatokból 250—250 ml-nyi mennyiségeket, amelyek rendre 2,5 mil. equiv. Ca-ot, 0,5 mil. equiv. Mg-ot, 0,2 mil. equiv. K-ot és 0,8 mil. equiv. Na-ot tartalmaztak. Nagyjából ilyen oldatokkal van dolgunk, ha 10 g talajból készült kivonatot készítünk elő analízis céljaira. 100 g-ra átszámítva ennek a modeltalajnak az S-értéke 40 mil. equiv. Úgy a vizes, mint a BaCl_2 -os oldatban az egyes kationokat a már ismertetett eljárásokkal határoztam meg és az alábbi táblázatban foglaltam össze a nyert eredményeket :

8. táblázat

	Bemért	Vizes oldat	BaCl_2 -os oldat
		Visszakapott	
Ca	25,0	25,12	25,24
Mg	4,74	4,93	4,38
K	2,0	1,92	2,0
Na	8,0	8,40	8,74
	39,74	40,37	40,36

A model-kísérlet eredménye azt mutatja, hogy az ismertetett kationmeghatározási eljárások kielégítő pontossággal alkalmazhatók talajkivonatok elemzésénél. A pontos eredménynek mindenkor egyik fontos előfeltétele a talajkivonatok helyes előkészítése az elemzéshez.

Összefoglalás

Kritikai összehasonlító vizsgálatokat végeztem különböző Ca-, Mg-, K- és Na-meghatározási eljárásokkal és kiválogattam azokat, amelyek vizes és BaCl_2 -os talajkivonatokból történő egymásmelletti meghatározások céljaira a legmegfelelőbbek úgy egyszerűség, mint pontosság tekintetében.

Vizes közegben a legmegfelelőbb a Ca és Mg egymásmelletti lecsapása oxalát, illetve arzenát alakjában. Tisztáztam az arzenátos Mg-meghatározás körülményeit.

BaCl_2 -os közegből *Mehlich* alapelve szerint pontosan lehet egymásmellett a Ca-ot és Mg-ot meghatározni. Utóbbinak mennyiségi mérése célszerűen o-oxichinolinát alakjában bromátos titrálással történik.

A K és Na meghatározására úgy vizes, mint BaCl_2 -os közegből a legalkalmasabb a K-Na-Co-nitrit, illetve a Na-Mg-uranilacetát alakjában történő leválasztás

Csapadékok kvantitatív elválasztására a kis *Witte*-lemezzel ellátott üveg-tölcsért ajánlom.

Érkezett: 1951. július 24-én.

Irodalom

1. *Antipov—Karatajev, I. N.*: Korszerű eljárások a talajok fizikai-kémiai tulajdonságainak vizsgálatára — Moszkva, 1947.
2. *Ballenegger R. és Mados L.*: Talajvizsgálati Módszerkönyv, Budapest, 1944.
3. *Gaudenzi*: Metodo volumetrico per il dosaggio del Ca e Mg nella stessa soluzione proposta dal Fox, Annali della R. Stazione Sperimentale Agraria di Modena: Bollettino delle Ricerche e della Sperimentazione — Nove Serie, Vol. VIII, 1932—1934.
4. *Kolthoff*: Die Massanalyse II, Berlin, 1931.
5. *Lemmermann, O.*: Methoden für die Untersuchung des Bodens I—II, Verlag Chemie, Berlin, 1932—1934.
6. *Mehlich*: Soil Science 66, 429, 1948.
7. *Vogel*: Quantitativ Inorganic Analyses, New-York, 1948.

СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ (Ca, Mg, K, Na) В ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖКАХ

А. Клиmesh—Смык

Почвофизический и Коллоидный Отдел Агрохимического Исследовательского Института
Будапешт

Выводы

Нами произведены критические сравнительные испытания различных методов определения ионов Ca, Mg, K, и Na и выбранные между них те, которые с точки зрения простоты и точности лучше всего подходят для определения катионов как в водных, так и в хлористобариевых почвенных вытяжках.

В водной среде для определения Ca и Mg наиболее пригоден метод осаждения в виде оксалата и арсената. Выяснены нами условия определения Mg в виде арсената.

В хлористобариевой среде Са и Mg точно определены по принципу Мелиха. Целесообразно производить количественное измерение магния броматным титрованием в виде о-оксихинолата.

Для определений К и Na как в водной, так и в хлористобариевой среде самым подходящим является метод отделения в виде K-Na-Co-нитрита и Na-Mg-уранилагетата.

Для количественного отделения осадков рекомендуется нами стеклянная воронка, снабженная пластинкой Витте.

ОБЪЯСНЕНИЯ К ТАБЛИЦАМ.

Таблица 1.: в первых двух графах показана навеска кальция и магния, а в 3-ей и 4-ой графах приведены полученные при помощи указанного метода определения результаты трех параллельных измерений.

Таблица 2.: Аналогично таблице 1., с той только разницей, что здесь осаждение кальция не производится одновременно с осаждением магния.

Таблица 3. В 1-ой и 3-ей графах показана навеска калия, применявшаяся для Na-Co-нитритного и периметрического определения, а в 2-ой и 4-ой графах сопоставлено количество калия, полученного в процессе определения по указанному методу.

Таблица 4. В 1-ой графе показаны навески натрия для проверки Mg-уранилагетата при применении 10 мл вымывного алкоголя, а в 3-ей графе — то же при применении 5 мл вымывного алкоголя. Количество применяемого реактива Вейланда в своих случаях было тождественным и оказывалось недостаточным.

Таблица 5. То же, как в таблице IV., но 2-ая графа содержит результаты измерений, произведенных в окончательно закрепленных условиях определения. В 1-ой графе показана навеска натрия.

Таблица 6. Определение магния в хлористобариевой среде после отделения хлористого бария в виде сульфата. В 1-ой графе показана навеска магния для проверки метода, а в 2-ой графе приведены результаты трех параллельных измерений.

Таблица 7. В первой графе приведен состав водных и хлористобариевых растворов, содержащих ионы Са, Mg, К и Na. Вторая графа содержит результаты определений в водном растворе, а третья графа содержит результаты определений в хлористобариевом растворе.

ОБЪЯСНЕНИЯ К РИСУНКАМ.

Рисунок № 1. Небольшая воронка с пластинкой Витте на отсасывающей колбе для фильтрования осадков.

Рисунок № 2. Выделение иода по времени из растворов состава а), б) и в).

Рисунок № 3. На отсасывающей колбе для повторного собирания маточного щелока установлена центрифугальная трубка.

Dosage des cations métalliques (Ca, Mg, K, Na,) dans les extraits de sol.

ANDRÉ KLIMES-SZMIK

Institut des Recherches Agrochimiques, Section de Physique, Budapest

Résumé

Nous avons effectué des essais comparatifs avec plusieurs procédés de dosage pour les cations Ca, Mg, K et Na, et nous en avons choisi les meilleurs pour les dosages dans les extraits aqueux et à BaCl₂, au point de vue de la simplicité et de l'exactitude du procédé.

Le procédé le plus convenable pour le dosage du Ca et du Mg dans un milieu aqueux s'est la précipitation sous forme d'oxalate et d'arsénate, respectivement.

Dans un milieu à BaCl₂ l'on peut faire le dosage précis du Ca et du Mg selon le principe de Mehlich. Le dosage du Mg se fait le plus convenablement sous forme de o-oxychinolinate avec titration au bromate.

Pour le dosage du K et du Na, en solution aqueuse ou à BaCl₂, le meilleur procédé c'est la précipitation sous forme du nitrite de K-Na-Co et de l'acétate d'uranyl de Na-Mg, respectivement.

Pour la séparation quantitative des précipités nous recommandons l'emploi d'un entonnoir de verre muni d'une petite plaque Witte.

Explications des tableaux :

1. tableau : les deux premières colonnes donnent les quantités employées pour le dosage ; la 3-e et la 4-e colonne renferment les résultats obtenus avec 3 dosages parallèles.

2. tableau : les mêmes colonnes que dans le I. tableau, avec cette différence que le Ca n'a pas été précipité avec le Mg.

3. tableau : ce tableau donne les quantités de K employées (2. et 4. col.) et les quantités trouvées (1. et 3. col.) dans l'essai du procédé au nitrite de Na-Co et de la méthode cérimétrique.

4. tableau : la 1. col. contient les quantités de Na employées pour l'essai du procédé à l'acétate d'uranyle de Mg. Les colonnes 2 et 3 donnent les poids des précipités d'acétate d'uranyle de Na-Mg, avec l'emploi de 10 mls (2. col.) et de 5 mls (3. col.) de liqueur de lavage. Dans chaque cas on s'est servi de 10 mls du réactif de *Weiland*, cette quantité s'est relevée insuffisante.

5. tableau : le même que le précédent ; la colonne 2. contient les résultats obtenus avec le procédé définitivement fixé ; la 1. col. renferme les quantités de Na employées.

6. tableau : dosage du Mg dans un milieu à BaCl_2 , après la précipitation du Ba sous forme de sulfate. La 1. col. renferme les quantités de Mg employées, la 2. col. les résultats de 3 dosages parallèles.

7. tableau : la 1. col. contient la composition de solutions aqueuses et à BaCl_2 , contenant des ions Ca, Mg, K et Na. La 2. col. donne les résultats obtenus avec la solution aqueuse, la 3. col. ceux obtenus avec la solution à BaCl_2 .

Explication des figures :

1. fig. Petit entonnoir muni d'une plaque *Witte* sur un flacon à aspirer.
2. fig. Vitesse de la séparation du iode dans des solutions à composition a), b) et c).
3. fig. Mesurage de la précipitation.

Über die Bestimmung von Alkali- und Erdalkalitionen nebeneinander in Bodenauszügen

A. KLIMES-SZMIK

Abt. für Bodenphysik der Agrochemischen Forschungsanstalt, Budapest

Zusammenfassung

Verschiedene Verfahren zur Bestimmung von Ca, Mg, K und Na wurden einer kritisch-vergleichenden Sichtung unterworfen, und jene ausgewählt, die zur Bestimmung obiger Kationen in wässrigen und BaCl_2 -Bodenauszügen, hinsichtlich Einfachheit und Genauigkeit der Ergebnisse, am besten geeignet waren.

Im Falle wässriger Lösungen werden Ca und Mg zweckmässigerweise als Oxalat bzw. Arsenat gefällt. Es wurden die Bedingungen der Mg-Arsenatfällung geprüft.

In BaCl_2 -Lösungen können Ca und Mg nach den Vorschriften von *Mehlich* nebeneinander genau bestimmt werden. Es empfiehlt sich, Mg als o-Oxychinolat, durch Titrieren mit Bromat zu bestimmen.

K und Na werden zweckmässigerweise in wässriger wie in BaCl_2 -Lösung als K—Na—Kobaltinitrit, bzw. als Na—Mg—Uranylazetat bestimmt.

Zur quantitativen Trennung von Niederschlägen wird die Verwendung kleiner Glästrichter mit *Witte'scher* Platte empfohlen.

Schlüssel zu den Übersichten

Übersicht 1. In den beiden ersten Kolonnen sind die zur Bestimmung von Ca und Mg abgewogenen Mengen verzeichnet. Kolonnen 3. und 4. enthalten die Ergebnisse der beschriebenen Bestimmungsverfahren in dreifacher Wiederholung.

Übersicht 2. Dasselbe wie in Übersicht I., doch wurden hier Ca und Mg nicht miteinander gefällt.

Übersicht 3. Einwagen zur Bestimmung von K mittels der Na—Co—Nitritmethode und dem cerimetrischen Verfahren (Kolonnen 1. und 3.), sowie die mit den angegebenen Verfahren erhaltenen Bestimmungswerte von K (Kolonnen 2. und 4.).

Übersicht 4. Kolumne 1.: abgewogene Mengen von Na zur Bestimmung mit dem Mg—Uranylazetatverfahren. Kolumnen 2. und 3.: die entsprechenden Bestimmungswerte, bei Verwendung von 10 bzw. 5 ml Alkohol zum Auswaschen. Die verwendete Menge des Weiland'schen Reagens betrug stets 10 ml, und erwies sich als ungenügend.

Übersicht 5. Dasselbe, wie in Übersicht IV., doch enthält Kolumne 1. die unter endgültig festgelegten Bedingungen erhaltenen Werte. Einwagen in Kolumne 1.

Übersicht 6. Mg—Bestimmung in BaCl_2 -Lösung, nach Fällung von Ba als Sulfat. Mg—Einwagen in Kolumne 1., Ergebnisse von je 3 Parallelbestimmungen in Kolumne 2.

Übersicht 7. Kolumne 1.: Zusammensetzung der wässrigen und BaCl_2 -Lösungen von Ca-, Mg-, K- und Na-Ionen. Kolumne 2.: Bestimmungsergebnisse in wässriger Lösung, Kolumne 3.: Bestimmungsergebnisse in BaCl_2 -Lösung.

Text der Figuren

Fig. 1. Kleiner Trichter mit Witte'scher Platte, zum Filtrieren von Niederschlägen.

Fig. 2. Zeitlicher Verlauf der Jodausscheidung in Lösungen von der Zusammensetzung a), b) und c).

Fig. 3. Wägen des Niederschlages.